



12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer : 93810443.7

②② Anmeldetag : 22.06.93

⑤¹ Int. Cl.⁵: **C07C 69/65**, A01N 37/06,
A01N 43/40, A01N 43/82,
C07C 69/96, C07D 213/647,
C07C 205/34, C07C 321/28,
C07D 285/08, C07C 255/54,
C07C 233/20

(30) Priorität : 30.06.92 CH 2038/92

④3 Veröffentlichungstag der Anmeldung :
05.01.94 Patentblatt 94/01

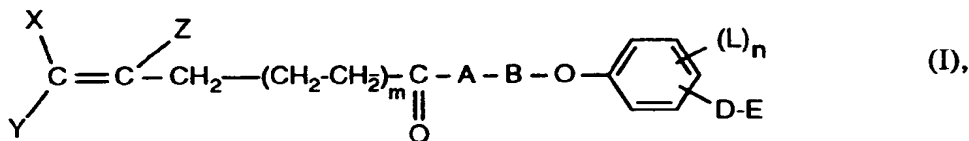
(84) Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

⑦1 Anmelder : CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

**(72) Erfinder : Maienfisch, Peter, Dr.
Aegertenstrasse 21
CH-4118 Rodersdorf (CH)
Erfinder : Pitterna, Thomas, Dr.
Frobenstrasse 78
CH-4053 Basel (CH)
Erfinder : Böger, Manfred
Wilhelm Glockstrasse 14
D-7858 Weil am Rhein 5 (DE)**

(54) Carbonsäurederivate.

(57) Verbindungen der Formel



worin

A Sauerstoff, Schwefel oder -NR₁- ;

B C₂-C₆-Alkylen,

D-E, -O-E, -S-E, -O-CH₂-E, -O-C(=O)-E, -O-C(=O)-O-E, -O-C(=O)-N(H)-E oder -O-C(=S)-N(H)-E ;

E Phenyl; durch ein bis drei Substituenten substituiertes Phenyl; einen fünfgliedrigen aromatischen Heterocyclus mit ein bis drei Heteroatomen; einen durch ein oder zwei Substituenten substituierten fünfgliedrigen aromatischen Heterocyclus mit ein bis drei Heteroatomen; einen sechsgliedrigen aromatischen Heterocyclus mit ein bis drei Stickstoffatomen; oder einen durch ein oder zwei Substituenten substituierten sechsgliedrigen aromatischen Heterocyclus mit ein bis drei Stickstoffatomen:

L Halogen oder Methyl ;

X Fluor ;

Y Chlor oder Fluor ;

Z Wasserstoff, Fluor oder Methyl ;

m die Zahl null, eins, zwei, drei, vier oder fünf ;

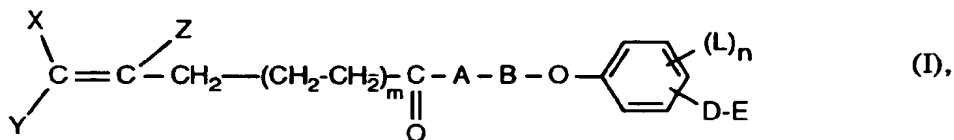
n die Zahl null, eins oder zwei und

R₁ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Phenylthio oder Tolythio bedeuten, in freier Form oder in Salzform, können als Schädlingsbekämpfungsmittel verwendet werden und sind an sich bekannter Weise herstellbar.

EP 0 577 555 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Derivate von ω -Halogenvinylalkancarbonsäuren, Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung, Schädlingsbekämpfungsmittel, welche diese Verbindungen enthalten, sowie ihre Verwendung bei der Kontrolle von Schädlingen.

Die erfindungsgemassen ω -Halogenvinylalkancarbonsäurederivate sind solche der Formel



worin

A Sauerstoff, Schwefel oder $-\text{NR}_1-$;

B C_2 - C_6 -Alkylen,

D-E -O-E, S-E, -O- CH_2 -E, -O-C(=O)-E, -O-C(=O)-O-E, -O-C(=O)-N(H)-E oder -O-C(=S)-N(H)-E;

E Phenyl; durch ein bis drei Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen- C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen- C_1 - C_4 -alkoxy, Cyano, Nitro und Methylendioxy, substituiertes Phenyl; einen fünfgliedrigen aromatischen Heterocyclus mit ein bis drei Heteroatomen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel; einen durch ein oder zwei Substituenten, ausge-

wählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl und C_1 - C_4 -Halogenalkyl, substituierten fünfgliedrigen aromatischen Heterocyclus mit ein bis drei Heteroatomen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel; einen sechsgliedrigen aromatischen Heterocyclus mit ein bis drei Stickstoffatomen; oder einen durch ein oder zwei Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl und C_1 - C_4 -Halogenalkyl, substituierten sechsgliedrigen aromatischen Heterocyclus mit ein bis drei Stickstoffatomen;

L Halogen oder Methyl;

X Fluor;

Y Chlor oder Fluor;

Z Wasserstoff, Fluor oder Methyl;

m die Zahl null, eins, zwei, drei, vier oder fünf;

n die Zahl null, eins oder zwei und

R_1 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Phenylthio oder Tolythio bedeuten, in freier Form oder gegebenenfalls in Salzform.

In EP-A-0 432 861 werden Halogenolefinderivate als Wirkstoffe in Schädlingsbekämpfungsmitteln vorgeschlagen. Die biologischen Eigenschaften der in dieser Publikation beschriebenen Verbindungen vermögen auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung jedoch nicht voll zu befriedigen, weshalb das Bedürfnis besteht, weitere Verbindungen mit schädlingsbekämpfenden Eigenschaften zur Verfügung zu stellen, wobei diese Aufgabe erfindungsgemäss durch die Bereitstellung der vorliegenden Verbindungen I gelöst wird.

Die erfindungsgemässen Verbindungen I schliessen gegebenenfalls, d. h. sofern mindestens ein basisches Zentrum in der betreffenden Verbindung I vorhanden ist, auch, insbesondere agrochemisch verträgliche, Säureadditionssalze ein. Beispiele geeigneter (anorganischer oder organischer) Säuren sind Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Säuren mit gleichem Zentralatom und höherer oder niedrigerer Oxidationsstufe, wie Perchlorsäure, salpetrige Säure oder phosphorige Säure, Essigsäure und Bernsteinsäure.

Die vor- und nachstehend verwendeten Allgemeinbegriffe haben, sofern nicht abweichend definiert, die nachfolgend aufgeführten Bedeutungen.

Bei den als Substituenten in Betracht kommenden Halogenatomen handelt es sich sowohl um Fluor und Chlor als auch um Brom und Iod, wobei Fluor und Chlor bevorzugt sind. Halogen ist dabei als selbständiger Substituent oder als Teil eines Substituenten zu verstehen, wie in Halogenalkyl oder Halogenalkoxy.

Kohlenstoffhaltige Gruppen und Verbindungen enthalten, sofern nicht abweichend definiert, jeweils vorzugsweise 1 bis und mit 4, insbesondere 1 oder 2, Kohlenstoffatome.

Die als Substituenten in Betracht kommenden Alkyl- und Alkoxyreste können geradkettig oder verzweigt sein. Als Beispiele solcher Alkylreste seien Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl genannt. Als geeignete Alkoxyreste seien unter anderem genannt: Methoxy, Aethoxy, Propoxy, Isopropoxy oder Butoxy und ihre Isomeren.

Sind die als Substituenten in Betracht kommenden Alkyl-, Alkoxy- oder Phenylgruppen oder aromatischen Heterocyclen durch Halogen substituiert, so können sie nur teilweise oder auch perhalogeniert sein. Dabei gelten für Halogen, Alkyl und Alkoxy die oben gegebenen Definitionen. Beispiele der Alkylelemente dieser Grup-

pen sind das ein- bis dreifach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Methyl, wie CHF_2 oder CF_3 ; das ein- bis fünffach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Aethyl, wie CH_2CF_3 , CF_2CF_3 , CF_2CCl_3 , CF_2CHCl_2 , CF_2CHF_2 , CF_2CFCl_2 , CF_2CHBr_2 , CF_2CHClF , CF_2CHBrF oder CClFCHClF ; das ein- bis siebenfach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Propyl oder Isopropyl, wie $\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$, $\text{CF}_2\text{CHFCH}_2\text{F}$, $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ oder $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$; und das ein- bis neunfach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Butyl oder eines seiner Isomeren, wie $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CHFCF}_3$ oder $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$. Die aromatischen Heterocyclen tragen die in Frage kommenden Substituenten vorzugsweise an einem der Kohlenstoffatome, welche zusammen mit den Heteroatomen das Ringgerüst bilden. Diese Ringe sind im allgemeinen ebenfalls über ein Kohlenstoffatom des Ringes an das Brückenglied D gebunden. Die fünfgliedrigen aromatischen Heterocyclen der erfindungsgemässen Definition des Restes E werden vorzugsweise durch die folgenden Grundstrukturen verkörpert: Pyrrol, Imidazol, Pyrazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Oxazol, Isoxazol, Thiazol, Isothiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol und 1,3,4-Oxadiazol. Als sechsgliedrige aromatische Heterocyclen kommen für E erfindungsgemäss Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyridazin, 1,2,4-Triazin und 1,3,5-Triazin in Frage. Sind diese unter E definierten aromatischen Reste sowie Phenyl weiter substituiert, so können sie ein- bis dreifach durch den gleichen oder verschiedene der aufgezählten Substituenten substituiert sein. Vorzugsweise sind in den substituierten aromatischen Substituenten ein bis zwei Substituenten vorhanden. Insbesondere werden die aromatischen Reste der Definition -D-E auch durch die folgenden individualisierten Bedeutungen wiedergegeben:

Phenoxy,
 Phenylthio,
 3,5-Dichlorpyrid-2-yloxy,
 Pyrid-2-yloxy,
 Benzyloxy,
 3-Chlorphenoxy,
 3-Methyl-1,2,4-thiadiazol-5-yloxy,
 4-Fluorphenoxy,
 3-Fluorphenoxy,
 2-Fluorphenoxy,
 3-Chlor-5-trifluormethyl-pyrid-2-yloxy,
 3-Chlor-5-(2,2-dichlor-1,1,2-trifluor-äthyl)-pyrid-2-yloxy,
 3,5-Difluorphenoxy,
 2-Aethoxymethyl-1,3,4-thiadiazol-5-ylmethoxy,
 3-Isopropyl-1,2,4-thiadiazol-5-yloxy,
 4-Chlorphenoxy,
 2-Chlor-4-trifluormethyl-phenoxy,
 5-Bromthien-2-ylmethoxy,
 4-Trifluormethylphenoxy,
 4-Aethylphenoxy,
 4-Methoxyphenoxy,
 4-Chlorphenylthio und
 4-Chlorbenzyloxy,
 4-Cyanobenzyloxy,
 2-Nitrobenzyloxy,
 3-Nitrobenzyloxy,
 4-Nitrobenzyloxy,
 4-Fluorbenzyloxy,
 4-Trifluormethylbenzyloxy,
 4-Methylbenzyloxy,
 4-Methoxybenzyloxy,
 4-t-Butylbenzyloxy,
 4-t-Butylphenoxy.

Die Reste -D-E können die ortho-, meta- oder para-Position des Phenylrestes besetzen. Bevorzugt ist die para-Stellung.

Durch die obligatorische ω -Stellung der Vinylgruppe in der zugrundeliegenden Alkenylcarbonsäure werden von der Definition der Formel I Derivate der But-3-ensäure, Hex-5-ensäure, Oct-7-ensäure, Dec-9-ensäure, Dodec-11-ensäure und Tetradec-13-ensäure umfasst.

Unter den Verbindungen der Formel I sind solche Untergruppen hervorzuheben, in denen entweder
 a) A für Sauerstoff steht, oder

b) B für eine Aethylenbrücke steht, oder

c) A für eine Brücke -NH- steht, oder

d) n für die Zahl null steht, oder

e) D für -O- steht, oder

5 f) E für Phenyl; Pyridyl; Thiadiazolyl; durch ein oder zwei Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₄-Halogenalkyl, substituiertes Phenyl; durch ein oder zwei Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, C₁-C₄-Alkyl und Halogen-C₁-C₄-alkyl, substituiertes Pyridyl; oder C₁-C₄-Alkylthiazolyl steht, oder

g) m für die Zahl null, eins oder vier steht, oder

10 h) Y für Fluor und Z für Wasserstoff stehen, oder

i) D für -O-CH₂- steht, oder

k) D für -O-CO- oder -O-CO-O- steht.

Unter den Verbindungen der Untergruppe a) sind solche bevorzugt, worin n null, insbesondere, worin n null und m null, eins oder vier bedeutet, ganz besonders worin n null, m null, eins oder vier und B eine Aethylenbrücke bedeutet.

Weiterhin sind unter den Verbindungen der Untergruppe a) solche bevorzugt, worin n null ist und D Sauerstoff oder Schwefel bedeutet, insbesondere, worin n null ist, D Sauerstoff oder Schwefel bedeutet und B für eine Aethylenbrücke steht, ganz besonders bevorzugt, worin n null ist, D Sauerstoff oder Schwefel bedeutet, B für eine Aethylenbrücke steht und m null, eins oder vier bedeutet.

20 Ebenfalls sind unter den Verbindungen der Untergruppe a) solche bevorzugt, worin D -O-CH₂- bedeutet, insbesondere, worin D -O-CH₂- bedeutet, n null ist und B für eine Aethylenbrücke steht, ganz besonders bevorzugt, worin D -O-CH₂- bedeutet, n null ist, B für eine Aethylenbrücke steht und m null, eins oder vier bedeutet.

25 Ebenfalls sind unter den Verbindungen der Untergruppe a) solche bevorzugt, worin D die Gruppe -O-CO- oder -O-CO-O- bedeutet, besonders, worin D die Gruppe -O-CO- oder -O-CO-O- bedeutet und n null ist, besonders bevorzugt, worin D die Gruppe -O-CO- oder -O-CO-O- bedeutet, n null ist, B eine Aethylenbrücke darstellt und m null, eins oder vier bedeutet.

Unter den Verbindungen der Untergruppe e) sind solche bevorzugt, worin E für eine gegebenenfalls substituierte Phenyl-, Thiadiazolyl- oder Pyridyl-Gruppe steht, besonders worin E für Phenyl, Cyanophenyl, Nitrophenyl, Chlorphenyl, Fluorphenyl, Methylphenyl, t-Butylphenyl, Methoxyphenyl, Trifluormethylphenyl, Methylthiadiazolyl, Pyridyl, Chlorpyridyl, Trifluormethylpyridyl oder Chlor-trifluormethyl-pyridyl steht.

Unter den Verbindungen der Untergruppe f) sind solche bevorzugt, worin D -O-CH₂- bedeutet.

Unter den Verbindungen der Untergruppe f) sind weiterhin solche bevorzugt, worin D Sauerstoff bedeutet.

35 Unter den Verbindungen der Untergruppe f) sind auch solche bevorzugt, worin D Sauerstoff oder -O-CH₂- bedeutet und Y für Fluor und Z für Wasserstoff stehen, besonders worin D Sauerstoff oder -O-CH₂- bedeutet, Y für Fluor und Z für Wasserstoff stehen und n null ist, ganz besonders, worin D Sauerstoff oder -O-CH₂- bedeutet, Y für Fluor und Z für Wasserstoff stehen, n null ist und B eine Aethylenbrücke darstellt.

40 Ebenfalls sind unter den Verbindungen der Untergruppe f) solche bevorzugt, worin E für Phenyl, Cyanophenyl, Nitrophenyl, Chlorphenyl, Fluorphenyl, Methylphenyl, t-Butylphenyl, Methoxyphenyl, Trifluormethylphenyl, Methylthiadiazolyl, Pyridyl, Chlorpyridyl, Trifluormethylpyridyl oder Chlor-trifluormethyl-pyridyl steht, besonders worin D einerseits Sauerstoff, andererseits die Gruppe -O-CH₂- bedeutet.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin A für Sauerstoff, B für eine Aethylenbrücke, n für null, D für Sauerstoff, Schwefel oder -O-CH₂-, E für Phenyl; Pyridyl; Thiadiazolyl; durch ein oder zwei Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₄-Halogenalkyl, substituiertes Phenyl; durch ein oder zwei Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, C₁-C₄-Alkyl und Halogen-C₁-C₄-alkyl, substituiertes Pyridyl; oder C₁-C₄-Alkylthiazolyl, m für null, eins oder vier, Y für Fluor und Z für Wasserstoff steht.

45 Unter diesen bevorzugten Verbindungen der Formel I zeichnen sich durch ihre gute Wirksamkeit insbesondere diejenigen aus, worin entweder A Sauerstoff, B eine Aethylenbrücke, D Sauerstoff, Schwefel oder -O-CH₂-, m null, eins oder vier, n null, Y Fluor und Z Wasserstoff bedeuten; oder worin A -NH-, B eine Aethylenbrücke, D Sauerstoff oder Schwefel, m null, eins oder vier, n null, Y Fluor und Z Wasserstoff bedeuten.

Als bevorzugte erfindungsgemässe Einzelverbindungen der Formel I sind zu nennen:

4,4-Difluorbut-3-ensäure-[2-(4-phenoxyphenoxy)äthylester],

55 4,4-Difluorbut-3-ensäure-[2-(4-benzyloxyphenoxy)äthylester],

4,4-Difluorbut-3-ensäure-[2-(4-(4-methyl)-benzyloxyphenoxy)äthylester],

6,6-Difluorhex-5-ensäure-[2-(4-phenoxyphenoxy)äthylester],

6,6-Difluorhex-5-ensäure-[2-(4-benzyloxyphenoxy)äthylester].

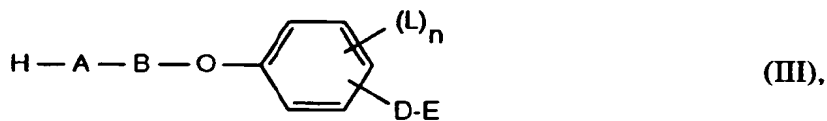
8,8-Difluoroct-7-ensäure-[2-(4-phenoxyphenoxy)äthylester],
 8,8-Difluoroct-7-ensäure-[2-(4-benzyloxyphenoxy)äthylester],
 10,10-Difluordec-9-ensäure-[2-(4-phenoxyphenoxy)äthylester],
 10,10-Difluordec-9-ensäure-[2-(4-benzyloxyphenoxy)äthylester],
 5 12,12-Difluordodec-11-ensäure-[2-(4-phenoxyphenoxy)äthylester],
 12,12-Difluordodec-11-ensäure-[2-(4-benzyloxyphenoxy)äthylester].

Als weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, in freier Form oder gegebenenfalls in Salzform, beispielsweise dadurch gekennzeichnet, dass man

a) eine Verbindung der Formel

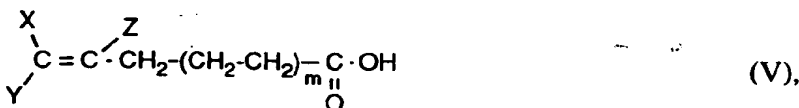


worin X, Y, Z und m die für die Formel I angegebenen Bedeutungen haben und Hal für Chlor oder Brom steht, gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel und in Gegenwart eines säurebindenden Mittels, mit einer Verbindung der Formel



worin A, B, L, D, E und n die für die Formel I angegebenen Bedeutungen haben, oder gegebenenfalls einem Salz davon umgesetzt oder

b) eine Verbindung der Formel



worin X, Y, Z und m die für die Formel I angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels und eines Katalysators oder eines wasserentziehenden Mittels, mit einer Verbindung der Formel III oder gegebenenfalls einem Salz davon umgesetzt

und jeweils, wenn erwünscht, eine verfahrensgemäss erhältliche freie Verbindung der Formel I in ein Salz oder ein verfahrensgemäss erhältliches Salz einer Verbindung der Formel I in die freie Verbindung der Formel I oder in ein anderes Salz überführt.

Die Umsetzung des Verfahrens a) erfolgt vorzugsweise in einem inerten, hydroxylgruppenfreien Lösungsmittel in Anwesenheit einer organischen Base, wie zum Beispiel Pyridin, 4-Dimethylaminopyridin, Lutidin, Collidin, Trialkylamin, N,N-Dialkylanilin, oder einer bicyclischen, nicht nucleophilen Base wie 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO), 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) oder 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (1,5-5) (DBU). Die Reaktion wird im allgemeinen bei Temperaturen von -30°C bis +70°C, vorzugsweise von -10°C bis +50°C durchgeführt. Man arbeitet dabei zweckmässigerweise in Gegenwart eines reaktionsinerten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches. Es eignen sich hierfür beispielsweise aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Hexan; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Methylenchlorid, Äthylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Tetrachloräthylen; Äther und ätherartige Verbindungen wie Dialkyläther (Diäthyläther, Diisopropyläther, tert-Butylmethyläther usw.), Anisol, Dioxan, Tetrahydrofuran; Nitrile wie Acetonitril, Propionitril; Ester wie Äthylacetat (Essigsäureäthylester), Propylacetat oder Butylacetat; Ketone wie Aceton, Diäthylketon, Methyläthylketon; und Gemische solcher Lösungsmittel untereinander. Man kann die Reaktion aber auch im Ueberschuss einer der oben genannten Basen durchführen, oder im Falle, dass die Verbindung der Formel III ein Amin darstellt (A = NR₁), kann anstelle der Base auch ein zweites Äquivalent oder auch ein grösserer Ueberschuss der Verbindung der Formel III eingesetzt werden. Die Umsetzung wird unter dem Druck der Umgebung durchgeführt, wenngleich sie auch bei erhöhtem oder vermindertem Druck durchgeführt werden könnte.

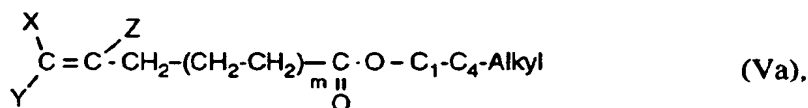
Bei der Verfahrensvariante b) wird die Reaktion vorteilhafterweise in Gegenwart von für Veresterungen üblichen, wasserabspaltenden Reagenzien durchgeführt, wie zum Beispiel in Anwesenheit eines Carbodiimids [Dicyclohexylcarbodiimid (DCC)] oder eines 1-Alkyl-2-halogen-pyridiniumsalzes wie 1-Methyl-2-chlorpyridiniumjodid. Zweckmässigerweise wird die Reaktion dann in Gegenwart eines reaktionsinerten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches bei Temperaturen von -30°C bis +70°C, vorzugsweise -10°C bis +50°C durchgeführt. Man arbeitet bevorzugt in Gegenwart einer Base wie beispielsweise in Gegenwart eines organischenamins wie eines Trialkylamins (Trimethylamin, Triäthylamin, Tripropylamin oder Diisopropyläthylamin), eines Pyridins (Pyridin selbst, 4-Dimethylaminopyridin oder 4-Pyrrolidinopyridin), eines Morpholins (N-Methylmorpholin) oder eines N,N-Dialkylanilins (N,N-Dimethylanilin oder N-Methyl-N-äthylanilin). Als Lösungsmittel eignen sich hierfür beispielsweise aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Petroläther, Hexan; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Methylenchlorid, Äthylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthylen; Äther und ätherartige Verbindungen wie Dialkyläther (Diäthyläther, Diisopropyläther, tert.-Butylmethyläther usw.), Anisol, Dioxan, Tetrahydrofuran; Nitrile wie Acetonitril; Propionitril; Ester wie Äthylacetat (Essigsäureäthylester), Propylacetat oder Butylacetat; und Gemische solcher Lösungsmittel untereinander.

Stellt die Verbindung der Formel III einen Alkohol dar ($A = O$) so kann die Verfahrensvariante b) auch in Gegenwart eines Säurekatalysators, wie zum Beispiel H_2SO_4 , HCl oder einer Sulfonsäure wie Methansulfonsäure oder p-Toluolsulfonsäure, durchgeführt werden. Man arbeitet dabei vorteilhafterweise mit einem Ueberschuss des Alkohols der Formel III. Bei diesem Verfahren kann freiwerdendes Wasser kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Eine übliche Methode dazu ist das Entfernen des Reaktionsproduktes Wasser durch Abdestillieren eines Azeotrops des Lösungsmittels mit Wasser. Dazu geeignete Lösungsmittel sind Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid oder Chloroform.

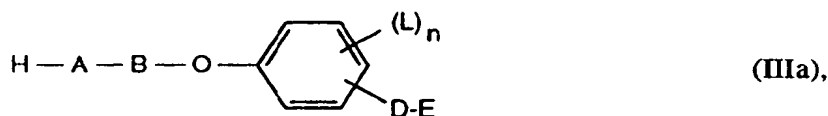
Die Umwandlung von freien Verbindungen I in Salze und von Salzen in freie Verbindungen I oder in andere Salze erfolgt in üblicher Weise, z. B. durch Behandlung einer freien Verbindung I mit einer Säure oder eines Salzes mit einer Base.

Grundsätzlich sind die verschiedenen Derivate der Formel I auch durch Umesterung oder Amidierung aus den leicht zugänglichen Niederalkylestern der ω -Halogenvinylalkancarbonsäure der Formel V erhältlich.

Beispielsweise können die Derivate des Estertyps der Formel I (A = O oder S) durch basen- oder säurekatalysierte Umesterung der Niederalkylester der Formel

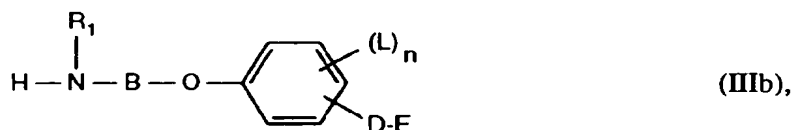


worin X, Y, Z und m die für die Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit den Alkoholen oder Mercaptanen der Formel



worin B, D, E, L und n die für die Formel I angegebenen Bedeutungen haben und A für Sauerstoff oder Schwefel steht, erhalten werden. Als Säurekatalysatoren besonders geeignet sind HCl, H₂SO₄ oder eine Sulfonsäure. Bei der basenkatalysierten Umesterung verwendet man vorzugsweise als Base das Natrium- oder Kaliumalkoholat des Alkohols oder Mercaptans der Formel IIIa, welches aus IIIa beispielsweise durch Zugabe von Natrium- oder Kaliumhydrid zugänglich ist. Die Umesterungsreaktion wird vorzugsweise bei Temperaturen zwischen -20°C und +120°C, insbesondere zwischen 0°C und +100°C durchgeführt. Die Alkohol- oder Mercaptankomponente IIIa wird mit Vorteil im Uberschuss verwendet. Als Lösungsmittel kommen Aether, wie Diäthyläther, Diisopropyläther, Dioxan oder Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe oder aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe in Frage.

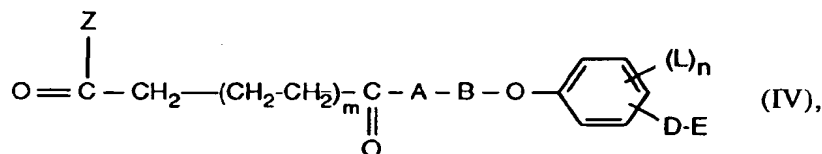
Derivate des Amidtyps der Formel I ($A = NR_1$) werden aus den Niederalkylestern der Formel Va erhalten, indem man diese mit einem Amin der Formel



worin R_1 , B, D, E, L und n die für die Formel I angegebenen Bedeutungen haben, oder einem Salz davon umgesetzt. Die Amidierungsreaktionen führt man bei Temperaturen zwischen 0°C und $+120^\circ\text{C}$ durch. Mit Vorteil werden die Reaktanden in einem inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch umgesetzt. Es eignen sich hierfür beispielsweise aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylole, Petroläther, Hexan; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Methylchlorid, Methylchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthylen; Aether und ätherartige Verbindungen wie Dialkyläther (Diäthyläther, Diisopropyläther, tert.-Butylmethyläther usw.), Anisol, Dioxan, Tetrahydrofuran; Nitrile wie Acetonitril, Propionitril; Alkohole wie Methanol, Aethanol, Propanol, Isopropanol; oder Wasser. Die Aminkomponente IIIb wird mit Vorteil im Ueberschuss verwendet.

Die Verbindungen der Formeln II, III, IIIa, IIIb, V und Va und ihre Herstellung sind aus der Literatur bekannt. Die Verbindungen II und V können nach den in US-4,950,666 und EP-A-0 432 861 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Die Reaktionsbedingungen zur Synthese der freien Säure aus einem Ester und die nachfolgende fakultative Ueberführung dieser Säure V in das Säurehalogenid der Formel II entsprechen den üblichen Bedingungen für eine säure- oder base-katalysierte Hydrolyse, beziehungsweise für eine Halogenierung einer Carbonsäure. Die noch nicht in der Literatur beschriebenen Verbindungen der Formeln III, IIIa und IIIb können analog zu den bekannten Verfahren nach üblichen Synthesemethoden erhalten werden.

In einem weiteren Verfahren können diejenigen Verbindungen der Formel I, worin Z für Wasserstoff oder Methyl steht, in freier Form oder in Salzform, erhalten werden, indem man ein ω -Carbonylalkancarbonsäurederivat der Formel



worin A, B, L, D, E, m und n die für die Formel I angegebenen Bedeutungen haben und Z für Wasserstoff oder Methyl steht, oder gegebenenfalls ein Salz davon in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines trisubstituierten Phosphors, wie $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ oder $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, mit einem Halogenmethan, wie CF_2Br_2 , CCl_2F_2 oder CCl_3F , oder einem Trihalogenessigsäure-Alkalisalz, wie $\text{ClF}_2\text{C}-\text{CO}-\text{ONa}$ oder $\text{Cl}_2\text{FC}-\text{CO}-\text{ONa}$, umgesetzt.

Für die Durchführung dieser Reaktionsvariante eignen sich als Lösungsmittel bevorzugt Aether, wie Diglyme, Triglyme oder Tetraglyme, oder Dimethylacetamid. Dieser Reaktionsschritt wird im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen 0°C und $+150^\circ\text{C}$, vorzugsweise zwischen $+20^\circ\text{C}$ und $+100^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Die Verbindungen der Formel IV und gegebenenfalls ihre Salze sind neu. Sie wurden speziell für die Synthese der Wirkstoffe der Formel I entwickelt. Die Verbindungen der Formel IV bilden daher einen Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

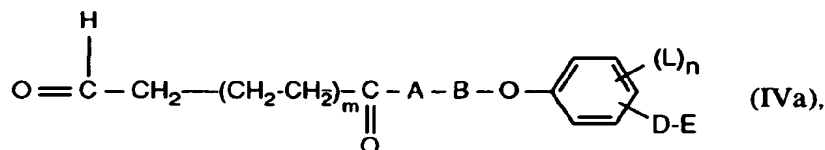
Die Verbindungen der Formel IV können nach an sich bekannten Verfahren aus in der Literatur beschriebenen oder käuflichen Produkten hergestellt werden. Beispielsweise kann eine Verbindung der Formel IV hergestellt werden, indem man eine Säure oder ein Säurehalogenid der Formel



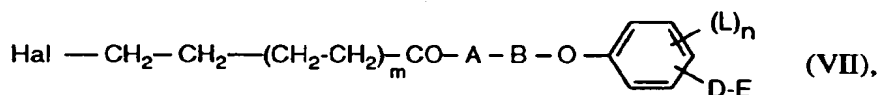
worin m die für die Formel I angegebene Bedeutung hat, G Hydroxy oder Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom, und Z Wasserstoff oder Methyl bedeuten, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels und eines Katalysators oder einen wasserentziehenden Mittels mit einer Verbindung der Formel III oder gegebenenfalls einem Salz davon umgesetzt. Die Reaktionsbedingungen dieser Veresterung oder Amidierung entsprechen denen der Verfahrensvarianten a) und b).

Die Verbindungen der Formel VI sind bekannt oder können analog zu bekannten Verfahren hergestellt werden.

In einem weiteren Verfahren können die Verbindungen der engeren Untergruppe der Formel

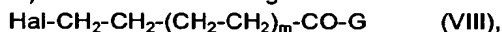


worin A, B, D, E, L, m und n die für die Formel I angegebenen Bedeutungen haben, und gegebenenfalls ihre Salze erhalten werden, indem man ein ω -Halogenalkancarbonsäurederivat der Formel



worin A, B, D, E, L, m und n die für die Formel I angegebenen Bedeutungen haben und Hal Chlor, Brom oder Iod bedeutet, oder gegebenenfalls ein Salz davon in Dimethylsulfoxid erhitzt. Vorzugsweise betragen die Temperaturen bei dieser Reaktion zwischen +50°C und +180°C.

Die Verbindungen der Formel VII können beispielsweise durch Veresterung oder Amidierung analog zu den Verfahrensvarianten a) und b) aus einer Verbindung der Formel



worin m die für die Formel I angegebene Bedeutung hat, G Hydroxy oder Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom, und Hal Chlor, Brom oder Iod bedeuten, erhalten werden.

Die Verbindungen der Formel VIII sind bekannt oder lassen sich analog bekannten Verfahren herstellen.

Verbindungen der Formel I, worin Y für Chlor steht, können als Doppelbindungsisomere in der E- oder Z-Form vorliegen. Die reinen Doppelbindungsisomeren können mit Hilfe physikalischer Methoden, wie Destillation oder Fest-Flüssig-Chromatographie, aus dem Isomerengemisch abgetrennt werden.

Die erfindungsgemässen Verbindungen I sind bei günstiger Warmblüter-, Fisch- und Pflanzenverträglichkeit wertvolle Wirkstoffe auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung. Insbesondere wirken die erfindungsgemässen Wirkstoffe gegen Insekten und Spinnentiere, wie sie an Nutz- und Zierpflanzen in der Landwirtschaft und im Gartenbau, insbesondere in Reis-, Baumwoll-, Gemüse- und Obstpflanzungen, und im Forst vorkommen. Die Verbindungen I eignen sich besonders zur Bekämpfung von Insekten in Reis-, Obst- und Gemüsekulturen, insbesondere von pflanzenschädigenden Insekten, wie *Aphis craccivora*, *Nilaparvata lugens* und *Nephotettix cincticeps*. Weitere Anwendungsgebiete der erfindungsgemässen Wirkstoffe sind der Vorrats- und Materialschutz sowie im Hygienesektor insbesondere der Schutz von Haus- und Nutztieren. Die Verbindungen I sind gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien von normal sensiblen, aber auch von resistenten Arten von Schädlingen wirksam. Dabei kann sich ihre Wirkung z. B. in einer Abtötung der Schädlinge, welche unmittelbar oder erst nach einiger Zeit, beispielsweise bei einer Häutung, eintritt, oder in einer verminderten Eiablage und/oder Schlupfrate zeigen.

Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

aus der Ordnung Lepidoptera zum Beispiel

Acleris spp., *Adoxophyes* spp., *Aegeria* spp., *Agrotis* spp., *Alabama argillaceae*, *Amylois* spp., *Anticarsia gemmatilis*, *Archips* spp., *Argyrotaenia* spp., *Autographa* spp., *Busseola fusca*, *Cadra cautella*, *Carposina nipponensis*, *Chilo* spp., *Choristoneura* spp., *Clysia ambiguella*, *Cnaphalocrocis* spp., *Cnephasia* spp., *Cochylis* spp., *Coleophora* spp., *Crocidolomia binotalis*, *Cryptophlebia leucotreta*, *Cydia* spp., *Diatraea* spp., *Diparopsis castanea*, *Earias* spp., *Ephesia* spp., *Eucosma* spp., *Eupoecilia ambiguella*, *Euproctis* spp., *Euxoa* spp., *Grapholita* spp., *Hedya nubiferana*, *Heliothis* spp., *Helulla undalis*, *Hyphantria cunea*, *Keiferia lycopersicella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis* spp., *Lobesia botrana*, *Lymantria* spp., *Lyonetia* spp., *Malacosoma* spp., *Mamestra brassicae*, *Manduca sexta*, *Operophtera* spp., *Ostrinia nubilalis*, *Pammene* spp., *Pandemis* spp., *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Phthorimaea operculella*, *Pieris rapae*, *Pieris* spp., *Plutella xylostella*, *Prays* spp., *Scirpophaga* spp., *Sesamia* spp., *Sparganothis* spp., *Spodoptera* spp., *Synanthedon* spp., *Thaumetopoea* spp., *Tortrix* spp., *Trichoplusia ni* und *Yponomeuta* spp.;

aus der Ordnung Coleoptera zum Beispiel

Agriotes spp., *Anthonomus* spp., *Atomaria linearis*, *Chaetocnema tibialis*, *Cosmopolites* spp., *Curculio* spp.,

Dermestes spp., Diabrotica spp., Epilachna spp., Eremnus spp., Leptinotarsa decemlineata, Lissorhoptrus spp., Melolontha spp., Orycaephilus spp., Otiorhynchus spp., Phlyctinus spp., Popillia spp., Psylliodes spp., Rhizopertha spp., Scarabeidae, Sitophilus spp., Sitotroga spp., Tenebrio spp., Tribolium spp. und Trogoderma spp.;

5 aus der Ordnung Orthoptera zum Beispiel

Blatta spp., Blattella spp., Gryllotalpa spp., Leucophaea maderae, Locusta spp.,

Periplaneta spp. und Schistocerca spp.;

aus der Ordnung Isoptera zum Beispiel

Reticulitermes spp.;

10 aus der Ordnung Psocoptera zum Beispiel

Liposcelis spp.;

aus der Ordnung Anoplura zum Beispiel

Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Pemphigus spp. und Phylloxera spp.;

aus der Ordnung Mallophaga zum Beispiel

15 Damalinae spp. und Trichodectes spp.;

aus der Ordnung Thysanoptera zum Beispiel

Frankliniella spp., Hercinothrips spp., Taeniothrips spp., Thrips palmi, Thrips tabaci und Scirtothrips aurantii;

aus der Ordnung Heteroptera zum Beispiel

Cimex spp., Distantiella theobroma, Dysdercus spp., Euchistus spp., Eurygaster spp., Leptocoris spp.,

20 Nezara spp., Piesma spp., Rhodnius spp., Sahlbergella singularis, Scotinophara spp. und Triatoma spp.;

aus der Ordnung Homoptera zum Beispiel

Aleurothrixus floccosus, Aleyrodes brassicae, Aonidiella spp., Aphididae, Aphis spp., Aspidiotus spp., Bemisia

tabaci, Ceroplaster spp., Chrysomphalus aonidium, Chrysomphalus dictyospermi, Coccus hesperidum,

Empoasca spp., Eriosoma larigerum, Erythroneura spp., Gascardia spp., Laodelphax spp., Lecanium corni,

25 Lepidosaphes spp., Macrosiphus spp., Myzus spp., Nephrotettix spp., Nilaparvata spp., Paratonia spp., Pem-

phigus spp., Planococcus spp., Pseudaulacaspis spp., Pseudococcus spp., Psylla spp., Pulvinaria aethiopica,

Quadrastidiotus spp., Rhopalosiphum spp., Saissetia spp., Scaphoideus spp., Schizaphis spp., Sitobion spp.,

Trialeurodes vaporariorum, Trioza erythrae und Unaspis citri;

aus der Ordnung Hymenoptera zum Beispiel

30 Acromyrmex, Atta spp., Cephus spp., Diprion spp., Diprionidae, Gilpinia polytoma, Hoplocampa spp., Lasius

spp., Monomorium pharaonis, Neodiprion spp., Solenopsis spp. und Vespa spp.;

aus der Ordnung Diptera zum Beispiel

Aedes spp., Antherigona soccata, Bibio hortulanus, Calliphora erythrocephala, Ceratitis spp., Chrysomya

spp., Culex spp., Cuterebra spp., Dacus spp., Drosophila melanogaster, Fannia spp., Gastrophilus spp.,

35 Glossina spp., Hypoderma spp., Hyppobosca spp., Liriomyza spp., Lucilia spp., Melanagromyza spp., Musca

spp., Oestrus spp., Orseolia spp., Oscinella frit, Pegomyia hyoscyami, Phorbia spp., Rhagoletis pomonella,

Sciara spp., Stomoxys spp., Tabanus spp., Tannia spp. und Tipula spp.;

aus der Ordnung Siphonaptera zum Beispiel

Ceratophyllus spp. und Xenopsylla cheopis;

40 aus der Ordnung Thysanura zum Beispiel

Lepisma saccharina und

aus der Ordnung Acarina zum Beispiel

Acarus siro, Aceria sheldoni, Aculus schlechtendali, Amblyomma spp., Argas spp., Boophilus spp., Brevipalpus

spp., Bryobia praetiosa, Calipitimerus spp., Choriptes spp., Dermanyssus gallinae, Eotetranychus carpini,

45 Eriophyes spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Olygonychus pratensis, Ornithodoros spp., Panonychus spp.,

Phyllocoptura oleivora, Polyphagotarsonemus latus, Psoroptes spp., Rhipicephalus spp., Rhizoglyphus spp.,

Sarcoptes spp., Tarsonemus spp. und Tetranychus spp..

Insbesondere eignen sich die Verbindungen der Formel I zur Kontrolle der Schädlinge in Baumwolle-, Gemüse-, Obst- und Reiskulturen, wie Spinnmilben, Blattläusen, Falterraupen und Reiszikaden. Hauptsächlich können dabei Spinnmilben wie Panonychus ulmi, Blattläuse wie Aphis craccivora, Falterraupen wie die von Heliothis virescens und Reiszikaden wie Nilaparvata lugens oder Nephrotettix cincticeps kontrolliert werden.

Die gute pestizide Wirkung der erfindungsgemässen Verbindungen I entspricht einer Abtötungsrate (Mortalität) von mindestens 50-60 % der erwähnten Schädlinge.

Die Wirkung der erfindungsgemässen Verbindungen I und der sie enthaltenden Mittel lässt sich durch Zusatz von anderen Insektiziden und/oder Akariziden wesentlich verbreitern und an gegebene Umstände anpassen. Als Zusätze kommen zum Beispiel Vertreter der folgenden Wirkstoffklassen in Betracht: Organische Phosphorverbindungen, Nitrophenole und Derivate, Formamidine, Harnstoffe, Carbamate, Pyrethroide, chlorierte Kohlenwasserstoffe und Bacillus thuringiensis-Präparate.

Die Verbindungen der Formel I werden in unveränderter Form oder vorzugsweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln eingesetzt und können daher beispielsweise zu emulgierbaren Konzentraten, direkt versprüh- oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten, auch Verkapselungen in polymeren Stoffen in bekannter Weise verarbeitet werden. Die Anwendungsverfahren, wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Giessen, werden ebenso wie die Mittel den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt.

Die Formulierung, das heisst die den Wirkstoff der Formel I, beziehungsweise Kombinationen dieser Wirkstoffe mit anderen Insektiziden oder Akariziden, und gegebenenfalls einen festen oder flüssigen Zusatzstoff enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen, werden in bekannter Weise hergestellt, zum Beispiel durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie beispielsweise mit Lösungsmitteln, festen Trägerstoffen, und gegebenenfalls oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden).

Als Lösungsmittel können in Frage kommen: Aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C_8 bis C_{12} von Alkylbenzolen wie Xylolgemische oder alkylierte Naphthaline, aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, Paraffine oder Tetrahydronaphthalin, Alkohole wie Aethanol, Propanol oder Butanol, und Glykole sowie deren Aether und Ester, wie Propylenglykol, Dipropylenglykoläther, Aethylenglykol, Aethylenglykolmonomethyl- oder -äthyläther, Ketone, wie Cyclohexanon, Isophoron oder Diacetanolkohol, starke polare Lösungsmittel, wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid oder Wasser, Pflanzenöle, wie Raps-, Rizinus-, Kokosnuss- oder Sojaöl; gegebenenfalls auch Silikonöle.

Als feste Trägerstoffe, beispielsweise für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehle verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften können auch hochdisperse Kieselsäuren oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen poröse Typen, wie Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nicht sorptive Trägermaterialien Calcit oder Sand in Frage. Darüber hinaus kann eine Vielzahl von granulierten Materialien anorganischer oder organischer Natur, wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände, verwendet werden.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I oder der Kombinationen dieser Wirkstoffe mit andern Insektiziden oder Akariziden nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidgemische zu verstehen.

Geeignete anionische Tenside können sowohl sogenannte wasserlösliche Seifen als auch wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein.

Als Seifen eignen sich die Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierten Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren (C_{10} - C_{22}), wie die Natrium- oder Kalium-Salze der Öl- oder Stearinsäure, oder von natürlichen Fettsäuregemischen, die beispielsweise aus Kokosnuss- oder Tallöl gewonnen werden können. Ferner sind als Tenside auch die Fettsäuremethyl-taurin-salze zu erwähnen.

Häufiger werden jedoch sogenannte synthetische Tenside verwendet, insbesondere Fettsulfonate, Fettsulfate, sulfonierte Benzimidazolderivate oder Alkylarylsulfonate.

Die Fettsulfonate oder -sulfate liegen in der Regel als Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze vor und weisen im allgemeinen einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen auf, wobei Alkyl auch den Alkylteil von Acylresten einschliesst, beispielsweise das Natrium- oder Calcium-Salz der Ligninsulfonsäure, des Dodecylschwefelsäureesters oder eines aus natürlichen Fettsäuren hergestellten Fettalkoholsulfatgemisches. Hierher gehören auch die Salze der Schwefelsäureester und Sulfonsäuren von Fettalkohol-Aethylenoxid-Addukten. Die sulfonierten Benzimidazolderivate enthalten vorzugsweise 2 Sulfonsäuregruppen und einen Fettsäurerest mit etwa 8-22 C-Atomen. Alkylarylsulfonate sind zum Beispiel die Natrium-, Calcium- oder Triäthanolaminsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure oder eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensationsproduktes. Ferner kommen auch entsprechende Phosphate, wie zum Beispiel Salze des Phosphorsäureesters eines p-Nonylphenol-(4-14)-Aethylenoxid-Adduktes oder Phospholipide in Frage.

Als nichtionische Tenside kommen in erster Linie Polyglykolätherderivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, die 3 bis 30 Glykoläthergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest der Alkylphenole enthalten können. Weiterhin geeignete nichtionische Tenside sind die wasserlöslichen 20 bis 250 Aethylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Polyäthyleneoxid-Addukte an Polypropylenglykol, Aethylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Aethylenglykol-Einheiten.

Als Beispiele nichtionischer Tenside seien Nonylphenolpolyäthoxyäthanol, Ricinusölpolyglykoläther, Polypropylen-Polyäthylenoxid-Addukte, Tributylphenoxypolyäthoxyäthanol, Polyäthylenglykol und Octylphenoxypolyäthoxyäthanol erwähnt. Ferner kommen auch Fettsäureester von Polyoxyäthylensorbitan, wie das Polyoxyäthylensorbitan-trioleat in Betracht.

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quarternäre Ammoniumsalze, welche als N-Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl- oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Die Salze liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Äthylsulfate vor, beispielsweise das Stearyltrimethylammoniumchlorid oder das Benzyl-di-(2-chloräthyl)-äthylammoniumbromid.

Die vorstehend aufgeführten Tenside sind nur als Beispiele anzusehen; in der einschlägigen Literatur werden viele weitere in der Formulierungstechnik gebräuchliche und erfindungsgemäss geeignete Tenside beschrieben.

Die pestiziden Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99%, insbesondere 0,1 bis 95%, an Wirkstoff I oder an der Kombination dieses Wirkstoffs mit anderen Insektiziden und/oder Akariziden und 1 bis 99,9%, insbesondere 5 bis 99,9%, eines festen oder flüssigen Hilfsstoffes, wobei in der Regel 0 bis 25%, insbesondere 0,1 bis 20%, der Zubereitungen Tenside sein können (% bedeutet jeweils Gewichtsprozent). Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Zubereitungen, die wesentlich geringere Wirkstoffkonzentrationen aufweisen. Typische Anwendungskonzentrationen liegen zwischen 0,1 und 1000 ppm, vorzugsweise zwischen 0,1 und 500 ppm. Die Aufwandmengen pro Hektar betragen im allgemeinen 1 bis 1000 g Wirkstoff pro Hektar, vorzugsweise 25 bis 500 g/ha.

Insbesondere setzen sich bevorzugte Formulierungen folgendermassen zusammen (% = Gewichtsprozent):

Emulgierbare Konzentrate:

Wirkstoff:	1 bis 90 %, bevorzugt 5 bis 20 %
Tensid:	1 bis 30 %, vorzugsweise 10 bis 20 %
flüssiger Trägerstoff:	5 bis 94 %, vorzugsweise 70 bis 85 %

Stäube:

Wirkstoff:	0,1 bis 10 %, vorzugsweise 0,1 bis 1 %
fester Trägerstoff:	99,9 bis 90 %, vorzugsweise 99,9 bis 99 %

Suspensions-Konzentrate:

Wirkstoff:	5 bis 75 %, vorzugsweise 10 bis 50 %
Wasser:	94 bis 24 %, vorzugsweise 88 bis 30 %
Tensid:	1 bis 40 %, vorzugsweise 2 bis 30 %

Benetzbare Pulver:

Wirkstoff:	0,5 bis 90 %, vorzugsweise 1 bis 80 %
Tensid:	0,5 bis 20 %, vorzugsweise 1 bis 15 %
fester Trägerstoff:	5 bis 95 %, vorzugsweise 15 bis 90 %

Granulate:

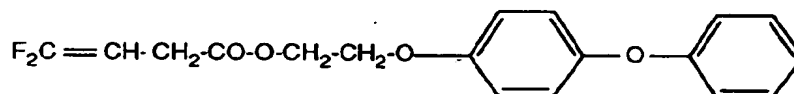
Wirkstoff:	0,5 bis 30 %, vorzugsweise 3 bis 15 %
fester Trägerstoff:	99,5 bis 70 %, vorzugsweise 97 bis 85 %

Die Zubereitungen können auch weitere Hilfsstoffe, wie Stabilisatoren, z. B. gegebenenfalls epoxidierte Pflanzenöle (z. B. epoxidiertes Kokosnussöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z. B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel und/oder Haftmittel, sowie Dünger oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte enthalten.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Sie schränken die Erfindung nicht ein. Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

HerstellungsbeispieleBeispiel H1:

4,4-Difluorbut-3-ensäure-[2-(4-phenoxyphenoxy)äthylester] (Tabelle 1, Verbindung Nr. 1.01).



Eine Lösung von 3,0 g 4,4-Difluorbut-3-ensäure in 50 ml Diäthyläther wird mit 0,36 g 4-Pyrrolidinb-pyridin und 5,66 g 2-(4-Phenoxyphenoxy)äthanol versetzt und auf 0°C abgekühlt. Bei einer Temperatur zwischen 0°C und +5°C setzt man portionsweise insgesamt 5,58 g N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid zu, entfernt die Eiskühlung und lässt das Reaktionsgemisch innerhalb von 16 Stunden unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Der als Niederschlag ausgefallene N,N'-Dicyclohexylharnstoff wird abgetrennt und verworfen. Die überstehende Lösung wird eingedampft. Der erhaltene Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Hexan/Aethylacetat, 9:1) gereinigt. Man erhält so den reinen 4,4-Difluorbut-3-ensäure-[2-(4-phenoxyphenoxy)-äthylester] in Form eines Oels (Brechungsindex n_D^{23} : 1,5315).

Beispiel H2:

In analoger Weise wie in Beispiel H1 beschrieben können auch die anderen in den folgenden Tabellen 1 bis 6 aufgeführten Verbindungen der Formel I hergestellt werden. In der Spalte "phys. Daten" dieser Tabellen steht "Smp." für den Schmelzpunkt der betreffenden Verbindung und " n_D^T " für den Brechungsindex der betreffenden Verbindung bei der Temperatur T°C.

Tabelle 1

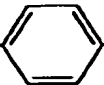

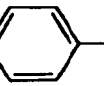

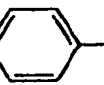

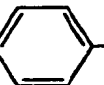
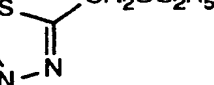
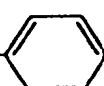
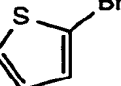
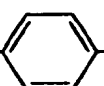
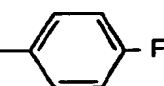
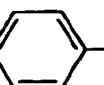
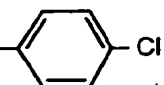
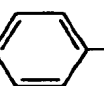
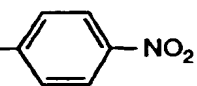
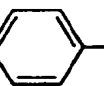
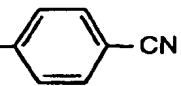
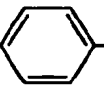
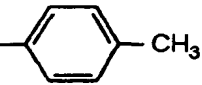
Verb. Nr.	R	A	phys. Daten
1.1	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  -O- 	O	$n_D^{23} = 1.5315$
1.2	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  $\text{-OCH}_2\text{-}$ 	O	
1.3	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  $\text{-OCH}_2\text{-}$ 	O	
1.4	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  $\text{-OCH}_2\text{-}$ 	O	
1.5	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  -O- 	O	
1.6	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  $\text{-OCH}_2\text{-}$ 	O	
1.7	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  $\text{-OCH}_2\text{-}$ 	O	
1.8	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  $\text{-OCH}_2\text{-}$ 	O	
1.9	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  $\text{-OCH}_2\text{-}$ 	O	
1.10	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  $\text{-OCH}_2\text{-}$ 	O	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R	A	phys.Daten
1.11		O	
1.12		O	
1.13		O	
1.14		O	
1.15		O	
1.16		O	
1.17		O	
1.18		NH	
1.19		NH	
1.20		NH	
1.21		O	

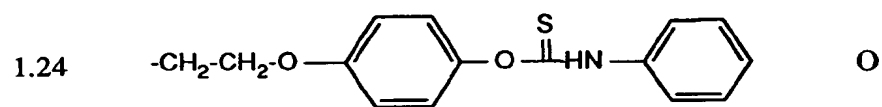
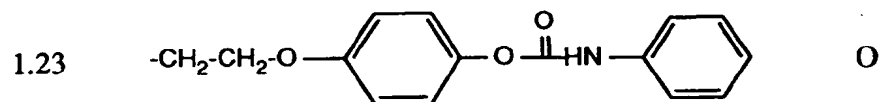
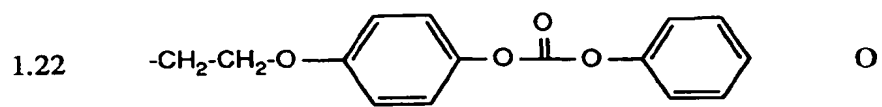


Tabelle 2 (Fortsetzung)

5	Verb. Nr.	R	A	phys. Daten
Tabelle 2				
10		$\text{F}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{C}-\text{A}-\text{R}$ \parallel O		
	Verb. Nr.	R	A	phys. Daten
15	2.1		O	$n_D^{23} = 1.5246$
20	2.2		O	$n_D^{23} = 1.5538$
25	2.3		O	$n_D^{23} = 1.5250$
30	2.4		O	$n_D^{23} = 1.5212$
	2.5		O	$n_D^{23} = 1.5238$
35	2.6		O	$n_D^{23} = 1.5180$
40	2.7		O	Smp. = 50-52°C
45	2.8		O	Smp. = 37-38°C
	2.9		O	Smp. = 54-55°C
50	2.10		O	Smp. = 36-37°C

55

Tabelle 2 (Fortsetzung)

5	Verb.Nr.	R	A	phys.Daten
10	2.11	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	O	Smp. = 53-54°C
15	2.12	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CF}_3$	O	Smp. = 45-46°C
20	2.13	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	O	$n_D^{23} = 1.5092$
25	2.14	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3$	O	Smp. = 89-90°C
30	2.15	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	O	$n_D^{27} = 1.5362$
35	2.16	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$	O	Smp. = 42-43°C
40	2.17	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	O	
45	2.18	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{Cl}$	O	
50	2.19	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_2)_2$	O	
55	2.20	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	NH	Smp. = 64-65°C
	2.21	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	NH	

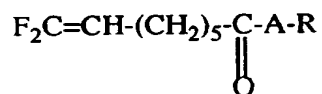
Tabelle 2 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R	A	phys. Daten
2.22		O	Smp. = 50-51°C
2.23		O	$n_D^{23} = 1.5144$
2.24		O	
2.25		O	
2.26		O	Smp. = 35-36°C
2.27		O	$n_D^{23} = 1.5367$

Tabelle 2 (Fortsetzung)

5	Verb.Nr.	R	A	phys.Daten
---	----------	---	---	------------

Tabelle 3



10	Verb. Nr.	R	A	phys. Daten
15	3.1		O	$n_D^{20} = 1.5200$
20	3.2		O	
25	3.3		O	
30	3.4		O	
35	3.5		O	
40	3.6		O	
45	3.7		O	
50	3.8		O	
55	3.9		O	
	3.10		O	

Tabelle 3 (Fortsetzung)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Verb. Nr.	R	A	phys. Daten
3.11	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CF}_3$	O	
3.12	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3$	O	
3.13	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)$	O	
3.14	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$	O	
3.15	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	O	
3.16	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{Cl}$	O	
3.17	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O})_2$	O	
3.18	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	NH	
3.19	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	NH	
3.20	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}_3$	NH	

Tabelle 4

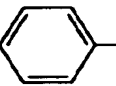
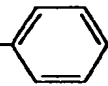
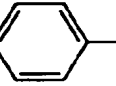

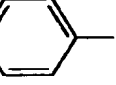

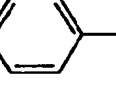
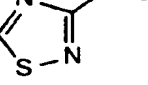
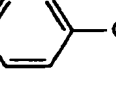
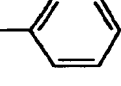
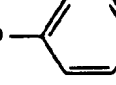
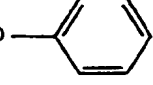
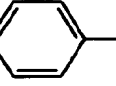
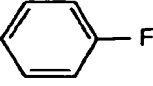
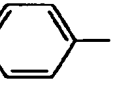
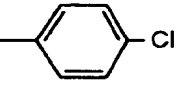
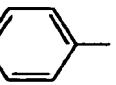
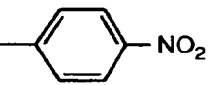
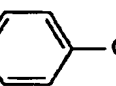
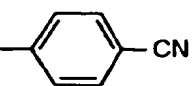
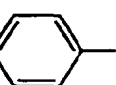
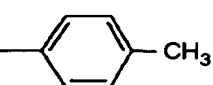
Verb. Nr.	R	A	phys. Daten
4.1	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  -O- 	O	$n_D^{24} = 1.5139$
4.2	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  -S- 	O	$n_D^{24} = 1.5391$
4.3	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  -O- 	O	$n_D^{22} = 1.5143$
4.4	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  -O- 	O	$n_D^{22} = 1.5106$
4.5	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  $\text{-OCH}_2\text{-}$ 	O	Smp. = 44-45°C
4.6	$\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O-}$  -O- 	O	$n_D^{24} = 1.5080$
4.7	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  -O- 	O	
4.8	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  $\text{-OCH}_2\text{-}$ 	O	
4.9	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  $\text{-OCH}_2\text{-}$ 	O	
4.10	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  $\text{-OCH}_2\text{-}$ 	O	
4.11	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  $\text{-OCH}_2\text{-}$ 	O	

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Verb. Nr.	R	A	phys. Daten
4.12		O	
4.13		O	
4.14		O	
4.15		O	
4.16		O	
4.17		O	
4.18		O	
4.19		O	
4.20		NH	Smp. = 73-75°C
4.21		NH	

Tabelle 5

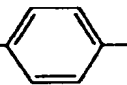

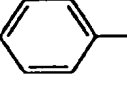

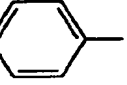

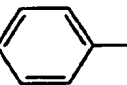
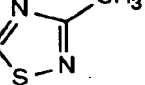
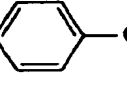
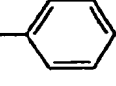
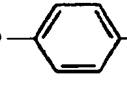

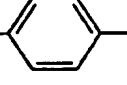
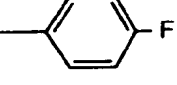
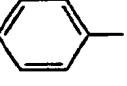
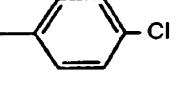
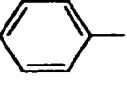
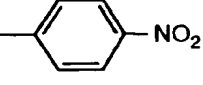
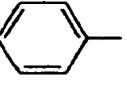
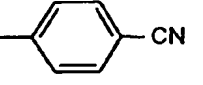
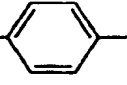
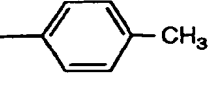
Verb. Nr.	R	A	phys. Daten
5.1	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  -O- 	O	Smp. = 30-32°C
5.2	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  -S- 	O	$n_D^{24} = 1.5339$
5.3	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  -O- 	O	$n_D^{24} = 1.5246$
5.4	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  -O- 	O	$n_D^{22} = 1.5080$
5.5	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  $\text{-OCH}_2\text{-}$ 	O	Smp. = 54-65°C
5.6	$\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O-}$  -O- 	O	$n_D^{21} = 1.5056$
5.7	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  $\text{-OCH}_2\text{-}$ 	O	Smp. = 50-52°C
5.8	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  $\text{-OCH}_2\text{-}$ 	O	Smp. = 54-55°C
5.9	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  $\text{-OCH}_2\text{-}$ 	O	
5.10	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  $\text{-OCH}_2\text{-}$ 	O	Smp. = 50-52°C
5.11	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  $\text{-OCH}_2\text{-}$ 	O	Smp. = 69-71°C

Tabelle 5 (Fortsetzung)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Verb. Nr.	R	A	phys.Daten
5.12		O	Smp. = 45-48°C
5.13		O	
5.14		O	
5.15		O	$n_D^{23} = 1.5204$
5.16		O	Smp. = 46-48°C
5.17		O	
5.18		O	
5.19		O	
5.20		O	$n_D^{24} = 1.5161$
5.21		NH	$n_D^{24} = 1.4876$
5.22		O	$n_D^{24} = 1.4949$

Tabelle 5 (Fortsetzung)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

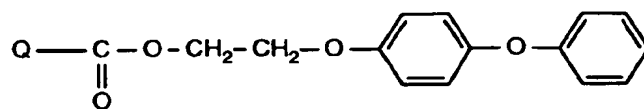
50

55

Verb. Nr.	R	A	phys. Daten
5.23		O	$n_D^{24} = 1.5033$
5.24		O	$n_D^{24} = 1.5035$
5.25		O	$n_D^{24} = 1.5291$
5.26		NH	Smp. = 86-88°C
5.27		NH	
5.28		O	Smp. = 45-46°C
5.29		O	$n_D^{23} = 1.5031$
5.30		O	
5.31		O	
5.32		O	$n_D^{23} = 1.5082$

Tabelle 6

5



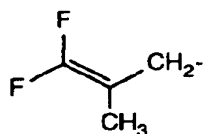
Verb. Nr.

Q

phys. Daten

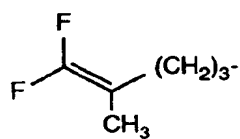
10

6.1



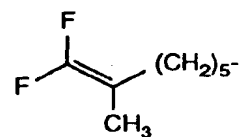
15

6.2



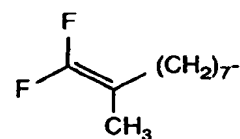
20

6.3



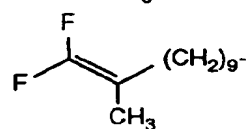
25

6.4



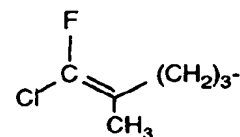
30

6.5



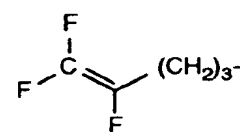
35

6.6



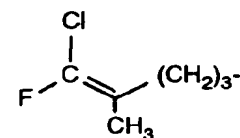
40

6.7



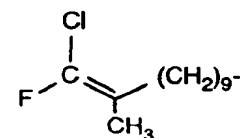
45

6.8



50

6.9



55

$$n_D^{21} = 1.5232$$

Formulierungsbeispiele (% = Gewichtsprozent)

<u>Beispiel F1: Emulsions-Konzentrate</u>		a)	b)	c)
Wirkstoff Nr. 1.1		25 %	40 %	50 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat		5 %	8 %	6 %
Ricinusölpolyäthylenglykoläther (36 Mol AeO)		5 %	-	-
Tributylphenolpolyäthylenglykoläther (30 Mol AeO)		-	12 %	4 %
Cyclohexanon		-	15 %	20 %
Xylolgemisch		65 %	25 %	20 %

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

<u>Beispiel F2: Lösungen</u>		a)	b)	c)	d)
Wirkstoff Nr. 1.1		80 %	10 %	5 %	95 %
Aethylenglykolmonomethyläther		20 %	-	-	-
Polyäthylenglykol MG 400		-	70 %	-	-
N-Methyl-2-pyrrolidon		-	20 %	-	-
Epoxidiertes Kokosnussöl		-	-	1 %	5 %
Benzin (Siedegrenzen 160-190°C)		-	-	94 %	-

Die Lösungen sind zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet.

<u>Beispiel F3: Granulate</u>		a)	b)	c)	d)
Wirkstoff Nr. 1.1		5 %	10 %	8 %	21 %
Kaolin		94 %	-	79 %	54 %
Hochdisperse Kieselsäure		1 %	-	13 %	7 %
Attapulgit		-	90 %	-	18 %

Der Wirkstoff wird in Methylenchlorid gelöst, auf den Träger aufgesprüht und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abgedampft.

Beispiel F4: Stäubemittel

a) b)

Wirkstoff Nr. 1.1	2 %	5 %
Hochdisperse Kieselsäure	1 %	5 %
Talkum	97 %	-
Kaolin	-	90 %

Durch inniges Vermischen der Trägerstoffe mit dem Wirkstoff erhält man gebrauchsfähige Stäubemittel.

<u>B ispiel F5: Spritzpulver</u>		a)	b)	c)
Wirkstoff Nr. 5.1		25 %	50 %	75 %
Na-Ligninsulfonat		5 %	5 %	-
Na-Laurylsulfat		3 %	-	5 %
Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat		-	6 %	10 %
Octylphenolpolyäthylenglykoläther (7-8 Mol AeO)		-	2 %	-
Hochdisperse Kieselsäure		5 %	10 %	10 %
Kaolin		62 %	27 %	-

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

<u>Beispiel F6: Emulsions-Konzentrat</u>	
Wirkstoff Nr. 5.1	10 %
Octylphenolpolyäthylenglykoläther (4-5 Mol AeO)	3 %
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	3 %
Ricinusölpolyglykoläther (36 Mol AeO)	4 %
Cyclohexanon	30 %
Xylolgemisch	50 %

Aus diesem Konzentrat können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

Beispiel F7: Stäubemittel

a) b)

Wirkstoff Nr. 5.1	5 %	8 %
Talkum	95 %	-
Kaolin	-	92 %

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit dem Träger vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

<u>Beispiel F8: Extruder-Granulat</u>	
Wirkstoff Nr. 5.1	10 %
Na-Ligninsulfonat	2 %
Carboxymethylcellulose	1 %
Kaolin	87 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert, granuliert und anschliessend im Luftstrom getrocknet.

<u>Beispiel F9: Umhüllungs-Granulat</u>	
Wirkstoff Nr. 5.1	3 %
Polyäthylenglykol (MG 200)	3 %
Kaolin	94 %

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyäthylenglykol angefeuchtete Kaolin gleichmässig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

<u>Beispiel F10: Suspensions-Konzentrat</u>	
Wirkstoff Nr. 5.1	40 %
Äthylenglykol	10 %
Nonylphenolpolyäthylenglykoläther (15 Mol AeO)	6 %
Na-Ligninsulfonat	10 %
Carboxymethylcellulose	1 %
Silikonöl in Form einer 75 %igen wässrigen Emulsion	1 %
Wasser	32 %

Der fein gemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

Biologische Beispiele

Beispiel B1: Wirkung gegen Boophilus microplus

Vollgesogene adulte Zeckenweibchen werden auf eine PVC Platte aufgeklebt und mit einem Wattebausch überdeckt. Zur Behandlung werden die Testtiere mit 10 ml einer wässrigen Testlösung, die 125 ppm des zu prüfenden Wirkstoffes enthält übergossen. Anschliessend wird der Wattebausch entfernt und die Zecken werden für 4 Wochen zur Eiablage inkubiert. Die Wirkung gegen Boophilus microplus zeigt sich entweder beim Weibchen als Mortalität oder Sterilität, oder bei den Eiern als ovizide Wirkung. Verbindungen der Tabellen 1 bis 6 zeigen in diesem Test gute Wirkung. Insbesondere zeigen die Verbindungen Nr. 1.1, 2.1 bis 2.6, 2.10, 2.12, 2.14 bis 2.16, 2.20, 2.22, 2.23, 2.26, 3.1, 4.1, 4.2, 4.5, 4.6, 4.20, 5.1 bis 5.3, 5.5, 5.6 und 5.20 bis 5.25 eine Wirkung von mehr als 80%.

Beispiel B2: Wirkung gegen Nilaparvata lugens

Reispflanzen werden mit einer wässrigen Emulsions-Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, behandelt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Reispflanzen mit Zikadenlarven des 2. und 3. Stadiums besiedelt. 21 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl überlebender Zikaden auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population (% Wirkung) bestimmt.

Verbindungen der Tabellen 1 bis 6 zeigen in diesem Test gute Wirkung. Insbesondere zeigen die Verbindungen Nr. 1.1, 2.1 bis 2.3, 2.7, 2.8, 2.10 bis 2.16, 2.20, 2.22, 2.23, 2.26, 3.1, 4.1 bis 4.6, 4.20, 5.1 bis 5.6, 5.8, 5.10 bis 5.12, 5.15, 5.16 und 5.20 bis 5.25 eine Wirkung von mehr als 80%.

Beispiel B3: Wirkung gegen Ctenocephalides f. felis

20 bis 25 Flohlarven werden in eine waagrecht stehend 50-ml-Zellkulturflasche gegeben, in der zuvor 15 g Flohlarven-Nährmedium, welches 100 ppm des zu prüfenden Wirkstoffes enthält, vorgelagert wurde. Die Testflaschen werden in einem Brutschrank bei 26 bis 27°C und 60-70 % Luftfeuchtigkeit bebrütet. Nach 21 Tagen

wird die Anwesenheit von adulten Flöhen, nicht geschlüpften Puppen und Larven überprüft. Verbindungen der Tabellen 1 bis 6 zeigen in diesem Test gute Wirkung. Insbesondere zeigen die Verbindungen Nr. 1.1, 2.2 bis 2.8, 2.10 bis 2.15, 2.22, 2.23, 2.26, 3.1, 4.3, 4.4, 5.8 und 5.10 bis 5.12 eine Wirkung von mehr als 80%.

Beispiel B4: Wirkung gegen *Aphis craccivora*

Erbsenkeimlinge werden mit *Aphis craccivora* infiziert und anschliessend mit einer Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht und bei 20°C inkubiert. 3 und 6 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Blattläuse auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population (% Wirkung) bestimmt. Die Verbindungen der Tabellen 1 bis 6 zeigen in diesem Test gute Wirkung. Insbesondere zeigen die Verbindungen Nr. 1.1, 2.1 bis 2.7, 2.10 bis 2.13, 2.22, 2.23, 3.1, 5.5 und 5.20 bis 5.25 eine Wirkung von mehr als 80%.

Beispiel B5: Systemische Wirkung gegen *Nilaparvata lugens*

Töpfe mit Reispflanzen werden in eine wässrige EmulsionsLösung, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, gestellt. Anschliessend werden die Reispflanzen mit Larven des 2. und 3. Stadiums besiedelt. 6 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl Zikaden auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population (% Wirkung) bestimmt. Die Verbindungen der Tabellen 1 bis 6 zeigen in diesem Test gute Wirkung. Insbesondere zeigen die Verbindungen Nr. 1.1, 2.1 bis 2.8, 2.10 bis 2.16, 2.20, 2.22, 2.23, 2.26, 3.1, 4.1 bis 4.6, 4.20, 5.1 bis 5.8, 5.10 bis 5.12, 5.15, 5.16 und 5.20 bis 5.25 eine Wirkung von mehr als 80%.

Beispiel B6: Wirkung gegen *Panonychus ulmi* (OP und Carb. resistent)

Apfelsämlinge werden mit adulten Weibchen von *Panonychus ulmi* besiedelt. Nach sieben Tagen werden die infestierten Pflanzen mit einer wässrigen Emulsion enthaltend 400 ppm der zu prüfenden Verbindung bis zur Tropfennässe besprüht und im Gewächshaus kultiviert. Nach 14 Tagen erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Spinnmilben auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion an Population (% Wirkung) bestimmt. Die Verbindungen der Tabellen 1 bis 6 zeigen in diesem Test gute Wirkung. Insbesondere zeigen die Verbindungen Nr. 1.1, 2.1, 2.7, 2.8, 2.10, 2.12 bis 2.16, 2.22, 2.23, 2.26, 3.1, 4.1, 4.2, 4.6, 5.1 bis 5.3, 5.5, 5.6, 5.8, 5.10, 5.11, 5.15, 5.16 und 5.20 bis 5.25 eine Wirkung von mehr als 80%.

Beispiel B7: Wirkung gegen *Nephotettix cincticeps*

Reispflanzen werden mit einer wässrigen Emulsions-Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, behandelt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Reispflanzen mit Zikadenlarven des 2. und 3. Stadiums besiedelt. 21 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl überlebender Zikaden auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population (% Wirkung) bestimmt. Die Verbindungen der Tabellen 1 bis 6 zeigen in diesem Test gute Wirkung. Insbesondere zeigen die Verbindungen Nr. 1.1, 2.1, 2.2, 2.3, 2.6, 2.7, 2.10 bis 2.12, 2.14 bis 2.16, 2.23, 2.26, 3.1, 4.1, 4.2, 4.5, 4.6, 5.1 bis 5.3, 5.5, 5.10 bis 5.12, 5.15, 5.16, 5.20, 5.22, 5.24 und 5.25 eine Wirkung von mehr als 80%.

Beispiel B8: Wirkung gegen *Bemisia tabaci*

Buschbohnen-Pflanzen werden in Gazekäfige gestellt und mit Adulten von *Bemisia tabaci* (Weisse Fliege) besiedelt. Nach erfolgter Eiablage werden alle Adulten entfernt und 10 Tage später die Pflanzen mit den darauf befindenden Nymphen mit einer wässrigen Emulsions-Spritzbrühe der zu prüfenden Wirkstoffe (Konzentration 400 ppm) behandelt. Die Auswertung erfolgt 14 Tage nach der Wirkstoff-Applikation auf %-Schlupf im Vergleich zu den unbehandelten Kontrollansätzen. Die Verbindungen der Tabellen 1 bis 6 zeigen in diesem Test gute Wirkung. Insbesondere zeigen die Verbindungen Nr. 1.1, 2.1 bis 2.8, 2.10 bis 2.16, 2.22, 2.23, 3.1, 4.1, 4.2, 4.5, 4.6, 5.2, 5.3, 5.6 bis 5.8, 5.10, 5.11, 5.20, 5.21 und 6.9 eine Wirkung von mehr als 80%.

Beispiel B9: Wirkung gegen Tetranychus urticae

Junge Bohnenpflanzen werden mit einer Mischpopulation von *Tetranychus urticae* besiedelt und 1 Tag später mit einer wässrigen Emulsions-Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht. Die Pflanzen werden anschliessend für 6 Tage bei 25°C inkubiert und danach ausgewertet. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Eier, Larven und Adulten auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabellen 1 bis 6 zeigen in diesem Test gute Wirkung. Insbesondere zeigen die Verbindungen Nr. 1.1, 2.1 bis 2.8, 2.10, 2.12 bis 2.16, 2.22, 2.23, 2.26, 3.1, 4.1 bis 4.6, 4.20, 5.1 bis 5.6, 5.8, 5.10 bis 5.12, 5.15, 5.16 und 5.20 bis 5.25 eine Wirkung von mehr als 80%.

Beispiel B10: Wirkung gegen Heliothis virescens Raupen

Junge Sojapflanzen werden mit einer wässrigen Emulsions-Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Sojapflanzen mit 10 Raupen des ersten Stadiums von *Heliothis virescens* besiedelt und in einen Plastikbehälter gegeben. 6 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Raupen und des Frassschadens auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population bzw. die prozentuale Reduktion des Frassschadens (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabellen 1 bis 6 zeigen in diesem Test gute Wirkung. Insbesondere zeigen die Verbindungen Nr. 1.1, 2.1 bis 2.8, 2.10 bis 2.16, 2.22, 2.23, 2.26, 3.1, 4.1, 4.2, 4.5, 4.6, 4.20, 5.1 bis 5.3, 5.5 bis 5.8, 5.10 bis 5.12, 5.15, 5.16, 5.20 bis 5.22, 5.24 und 5.25 eine Wirkung von mehr als 80%.

Beispiel B11: Wirkung gegen Crocidolomia binotalis Raupen

Junge Kohlpflanzen werden mit einer wässrigen Emulsions-Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Kohlpflanzen mit 10 Raupen des dritten Stadiums von *Crocidolomia binotalis* besiedelt und in einen Plastikbehälter gegeben. 3 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Raupen und des Frassschadens auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population bzw. die prozentuale Reduktion des Frassschadens (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabellen 1 bis 6 zeigen in diesem Test gute Wirkung. Insbesondere zeigen die Verbindungen Nr. 1.1, 3.1, 5.1, 5.2, 5.5 und 5.20 bis 5.25 eine Wirkung von mehr als 80%.

Beispiel B12: Wirkung gegen Anthonomus grandis Adulte

Junge Baumwollpflanzen werden mit einer wässrigen Emulsions-Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Baumwollpflanzen mit 10 Adulten von *Anthonomus grandis* besiedelt und in einen Plastikbehälter gegeben. 3 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Käfer und des Frassschadens auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population bzw. die prozentuale Reduktion des Frassschadens (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabellen 1 bis 6 zeigen in diesem Test gute Wirkung. Insbesondere zeigen die Verbindungen Nr. 1.1, 2.7, 2.8, 2.10 bis 2.16, 3.1, 5.1, 5.2, 5.5, 5.10, 5.16 und 5.20 bis 5.25 eine Wirkung von mehr als 80%.

Beispiel B13: Systemische Wirkung gegen Myzus persicae

Erbsenkeimlinge werden mit *Myzus persicae* infiziert, anschliessend mit den Wurzeln in eine Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, gestellt und bei 20°C inkubiert. 3 und 6 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Blattläuse auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabellen 1 bis 6 zeigen in diesem Test gute Wirkung. Insbesondere zeigt die Verbindung Nr. 1.1 eine Wirkung von mehr als 80%.

Beispiel B14: Systemische Wirkung gegen Nephrotettix cincticeps

Töpfe mit Reispflanzen werden in eine wässrige Emulsions-Lösung, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält,

gestellt. Anschliessend werden die Reispflanzen mit Larven des 2. und 3. Stadiums besiedelt. 6 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl Zikaden auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabellen 1 bis 6 zeigen in diesem Test gute Wirkung. Insbesondere zeigen die Verbindungen Nr. 1.1, 2.1 bis 2.6, 3.1, 4.1, 4.2, 4.6, 5.1 bis 5.3 und 5.24 eine Wirkung von mehr als 80%.

Beispiel B15: Ovo/larvicide Wirkung auf *Heliothis virescens*

Auf Baumwolle abgelegte Eier von *Heliothis* werden mit einer wässrigen Emulsions-Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht. Nach 8 Tagen wird der prozentuale Schlupf der Eier und die Ueberlebensrate der Raupen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollansätzen ausgewertet (% Reduktion der Population).

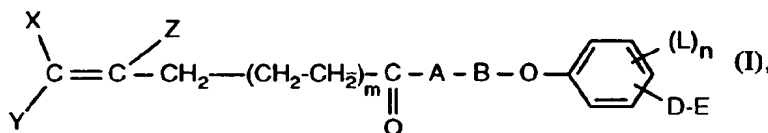
Die Verbindungen der Tabellen 1 bis 6 zeigen in diesem Test gute Wirkung. Insbesondere zeigen die Verbindungen Nr. 1.1, 2.1 bis 2.7, 2.10 bis 2.12, 2.15, 2.16, 2.22, 2.23, 2.26, 3.1, 4.1 bis 4.6, 4.20, 5.1 bis 5.8, 5.10 bis 5.12, 5.15, 5.16, 5.20 bis 5.26 und 6.9 eine Wirkung von mehr als 80%.

Beispiel B16: Wirkung gegen *Dermanyssus gallinae*

In einen nach oben offenen Glasbehälter werden 2 bis 3 ml einer 10 ppm Wirkstoff enthaltenden Lösung und ca. 200 Milben in unterschiedlichen Entwicklungsstadien gegeben. Anschliessend wird der Behälter mit einem Wattebausch verschlossen, 10 Minuten lang bis zur vollständigen Benetzung der Milben geschüttelt und dann kurzfristig umgekehrt, damit die restliche Testlösung von der Watte aufgenommen werden kann. Nach 3 Tagen wird die Mortalität der Milben durch Auszählen der toten Individuen ermittelt und in Prozent angegeben. Die Verbindungen der Tabellen 1 bis 6 zeigen in diesem Test gute Wirkung. Insbesondere zeigen die Verbindungen Nr. 1.1, 2.6, 2.13, 4.1, 4.2, 4.4, 4.5, 4.6 und 5.21 eine Wirkung von mehr als 80%.

Patentansprüche

1. Eine Verbindung der Formel



worin

A Sauerstoff, Schwefel oder -NR₁-;

B C₂-C₆-Alkyl,

D-E -O-E, -S-E, -O-CH₂-E, -O-C(=O)-E, -O-C(=O)-O-E, -O-C(=O)-N(H)-E oder -O-C(=S)-N(H)-E;

E Phenyl; durch ein bis drei Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Halogen-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen-C₁-C₄-alkoxy, Cyano, Nitro und Methylendioxy, substituiertes Phenyl; einen fünfgliedrigen aromatischen Heterocyclus mit ein bis drei Heteroatomen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel; einen durch ein oder zwei Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₄-Halogenalkyl, substituierten fünfgliedrigen aromatischen Heterocyclus mit ein bis drei Heteroatomen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel; einen sechsgliedrigen aromatischen Heterocyclus mit ein bis drei Stickstoffatomen; oder einen durch ein oder zwei Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₄-Halogenalkyl, substituierten sechsgliedrigen aromatischen Heterocyclus mit ein bis drei Stickstoffatomen;

L Halogen oder Methyl;

X Fluor;

Y Chlor oder Fluor;

Z Wasserstoff, Fluor oder Methyl;

m die Zahl null, eins, zwei, drei, vier oder fünf;

n die Zahl null, eins oder zwei und

R₁ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Phenylthio oder Tolythio bedeuten, in freier Form oder gegebenenfalls in

Salzform.

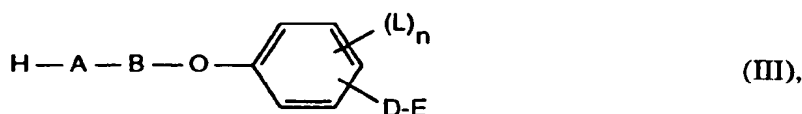
2. Eine Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel I, worin A für Sauerstoff steht.
- 5 3. Eine Verbindung gemäss Anspruch 1 oder 2 der Formel I, worin B für eine Aethylenbrücke steht.
4. Eine Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel I, worin A für eine Brücke -NH- steht.
5. Eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1, 3 und 4 der Formel I, worin n für null steht.
- 10 6. Eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5 der Formel I, worin D für -O- steht.
7. Eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6 der Formel I, worin E für Phenyl; Pyridyl; Thiadiazolyl; durch ein oder zwei Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₄-Halogenalkyl, substituiertes Phenyl; durch ein oder zwei Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, C₁-C₄-Alkyl und Halogen-C₁-C₄-alkyl, substituiertes Pyridyl; oder C₁-C₄-Alkylthiazolyl steht.
- 15 8. Eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7 der Formel I, worin m für null, eins oder vier steht.
9. Eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 der Formel I, worin Y für Fluor und Z für Wasserstoff stehen.
- 20 10. Eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1, 3 bis 5 und 7 bis 9 der Formel I, worin D für -O-CH₂- steht.
- 25 11. Eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5 und 7 bis 9 der Formel I, worin D für -O-CO- oder -O-CO-O- steht.
12. Eine Verbindung gemäss Anspruch 2 der Formel I, worin n null ist.
- 30 13. Eine Verbindung gemäss Anspruch 12 der Formel I, worin D Sauerstoff oder Schwefel bedeutet.
14. Eine Verbindung gemäss Anspruch 2 der Formel I, worin D -O-CH₂- bedeutet.
15. Eine Verbindung gemäss Anspruch 6 der Formel I, worin E für eine gegebenenfalls substituierte Phenyl-, Thiadiazolyl- oder Pyridyl-Gruppe steht.
- 35 16. Eine Verbindung gemäss Anspruch 3 der Formel I, worin A für Sauerstoff, n für null, D für Sauerstoff, Schwefel oder -O-CH₂-, E für Phenyl; Pyridyl; Thiadiazolyl; durch ein oder zwei Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₄-Halogenalkyl, substituiertes Phenyl; durch ein oder zwei Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, C₁-C₄-Alkyl und Halogen-C₁-C₄-alkyl, substituiertes Pyridyl; oder C₁-C₄-Alkylthiazolyl, m für null, eins oder vier, Y für Fluor und Z für Wasserstoff steht.
- 40 17. Eine Verbindung gemäss Anspruch 16 der Formel I, worin m 1 ist, B -CH₂CH₂- ist, D-E -O-CH₂-E ist und E 4-Trifluormethylphenyl ist.
- 45 18. Eine Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel I, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Verbindungen
 - 4,4-Difluorbut-3-ensäure-[2-(4-phenoxyphenoxy)äthylester],
 - 4,4-Difluorbut-3-ensäure-[2-(4-benzyloxyphenoxy)äthylester],
 - 50 4,4-Difluorbut-3-ensäure-[2-(4-{4-methyl}-benzyloxyphenoxy)äthylester],
 - 6,6-Difluorhex-5-ensäure-[2-(4-phenoxyphenoxy)äthylester],
 - 6,6-Difluorhex-5-ensäure-[2-(4-benzyloxyphenoxy)äthylester],
 - 8,8-Difluoroct-7-ensäure-[2-(4-phenoxyphenoxy)äthylester],
 - 8,8-Difluoroct-7-ensäure-[2-(4-benzyloxyphenoxy)äthylester],
 - 55 10,10-Difluordec-9-ensäure-[2-(4-phenoxyphenoxy)äthylester],
 - 10,10-Difluordec-9-ensäure-[2-(4-benzyloxyphenoxy)äthylester],
 - 12,12-Difluordodec-11-ensäure-[2-(4-phenoxyphenoxy)äthylester], und
 - 12,12-Difluordodec-11-ensäure-[2-(4-benzyloxyphenoxy)äthylester].

19. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man

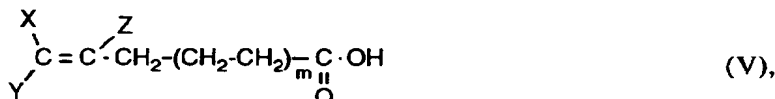
a) eine Verbindung der Formel



worin X, Y, Z und m die für die Formel I angegebenen Bedeutungen haben und Hal für Chlor oder Brom steht, gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel und in Gegenwart eines säurebindenden Mittels, mit einer Verbindung der Formel

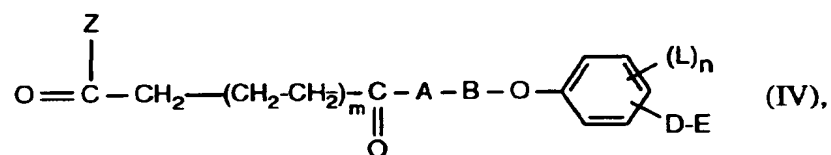


worin A, B, L, D, E und n die für die Formel I angegebenen Bedeutungen haben, oder gegebenenfalls einem Salz davon umgesetzt oder
b) eine Verbindung der Formel



worin X, Y, Z und m die für die Formel I angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels und eines Katalysators oder eines wasserentziehenden Mittels, mit einer Verbindung der Formel III oder gegebenenfalls einem Salz davon umgesetzt und jeweils, wenn erwünscht, eine verfahrensgemäss erhältliche freie Verbindung der Formel I in ein Salz oder ein verfahrensgemäss erhältliches Salz einer Verbindung der Formel I in die freie Verbindung der Formel I oder in ein anderes Salz überführt.

20. Schädlingsbekämpfungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 18 der Formel I, in freier Form oder gegebenenfalls in agrochemisch verwendbarer Salzform, als Wirkstoff und mindestens einen Hilfsstoff enthält.
21. Mittel gemäss Anspruch 20 zur Bekämpfung von Insekten und/oder Spinnentieren.
22. Verfahren zur Herstellung eines Mittels gemäss Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass man den Wirkstoff mit dem (den) Hilfsstoff(en) innig vermischt.
23. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Wirkstoff eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 18 der Formel I, in freier Form oder gegebenenfalls in agrochemisch verwendbarer Salzform, auf die Schädlinge oder ihren Lebensraum appliziert.
24. Verfahren gemäss Anspruch 23 zur Bekämpfung von Insekten und/oder Spinnentieren.
25. Verwendung einer Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 18 der Formel I, in freier Form oder gegebenenfalls in agrochemisch verwendbarer Salzform, in einem Verfahren gemäss Anspruch 23 oder 24.
26. Verwendung einer Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 18 der Formel I, in freier Form oder gegebenenfalls in agrochemisch verwendbarer Salzform, zur Herstellung eines Mittels gemäss Anspruch 20 oder 21.
27. Ein Verbindung der Form I



worin A, B, L, D, E, m und n die in Anspruch 1 für die Formel I angegebenen Bedeutungen haben und Z für Wasserstoff oder Methyl steht, in freier Form oder gegebenenfalls in Salzform.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 81 0443

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	US-A-4 950 666 (CLINTON J. PEAKE) * Spalte 2 - Spalte 5; Tabelle 1 * * Spalte 20 - Spalte 22; Ansprüche *	1	C07C69/65 A01N37/06 A01N43/40 A01N43/82 C07C69/96 C07D213/647 C07C205/34 C07C321/28 C07D285/08 C07C255/54 C07C233/20
D,A	EP-A-0 432 861 (SCHERING AG) * Seite 11; Beispiel 2 * * Seite 21; Beispiel 41 * * Seite 28; Beispiel 114 * * Seite 40 - Seite 41; Ansprüche *	1	
			<p>RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)</p> <p>C07C</p>
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
<p>Recherchanart</p> <p>DEN HAAG</p>		<p>Abschlußdatum der Recherche</p> <p>12 OKTOBER 1993</p>	<p>Prüfer</p> <p>KINZINGER J.M.</p>
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : literarisches Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 130 (11.82 (P040))